# UEBER DAS VERHALTEN

DER

# DIBROMIDE DES STILBEN UND DES TOLAN.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

**ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE**

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

**WILHELM HOLTSCHMIDT**

AUS

BARMEN.

---

LEIPZIG-REUDNITZ.
DRUCK VON AUGUST HOFFMANN.
1899.

# UEBER DAS VERHALTEN

DER

# DIBROMIDE DES STILBEN UND DES TOLAN.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

**ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE**

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

**WILHELM HOLTSCHMIDT**

AUS

BARMEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

---

**LEIPZIG - REUDNITZ.**
DRUCK VON AUGUST HOFFMANN.
1899.

# Ueber das Vermalten des Oberkiefer-Nerven und des Tuba.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

**Wilhelm Holtschmidt**

aus

Hamburg

---

Leipzig-Reudnitz.
Druck von Adolph Hoffmann
1890.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

## Theoretischer Teil.

Die zuerst von Robert Otto[1]) beobachtete auffallende Thatsache, dass bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf Isobutylenbromid der Prozess nur zu einem ganz minimalen Bruchteile gemäss der Gleichung:

$$(CH_3)_2\ CBr.\ CH_2\,Br + 2\ C_6\,H_5\,SO_2\,Na =$$

$$(CH_3)_2\ C\,(SO_2\,C_6\,H_5)\,CH_2\,(SO_2\,C_6\,H_5) + 2\,Na\,Br$$

unter Bildung eines Disulfones verläuft, während beim Äthylenbromid, Propylenbromid und Trimetylenbromid die Umsetzung mit sulfinsaurem Salz glatt von statten geht,[2]) gab Veranlassung, weitere Alkylenbromide hin-

[1]) Journal f. prakt. Chemie [2] 51, 285 u. 51, 517.

[2]) Analoge Versuche habe ich selbst, wie hier kurz erwähnt sei, nach eigener Methode ausgeführt, indem ich unter Ausschluss jedweden Lösungsmittels, wie Alkohol etc., das sulfinsaure Salz direkt auf das entsprechende Bromid unter geeigneten Bedingungen einwirken liess. Ich erhielt auf diese Weise ausser dem Methylphenylsulfon, dem Äthylphenylsulfon, dem Methyltolylsulfon, dem Äthyltolylsulfon, auch das Äthylendiphenylsulfon, bei blosser Anwendung der Wasserbadtemperatur; alles in recht guten Ausbeuten.

Bei Einwirkung von Propylenbromid und sulfinsaurem Salz musste die Reaktionstemperatur bereits auf 120° bis 130° im Paraffinbade gesteigert werden, und erhielt ich sodann das Propylendiphenylsulfon gleichfalls noch in guter Ausbeute, wohingegen die Ausbeute an Propylenditolylsulfon bereits erheblich geringer war (nur etwa 35%). Bei Darstellung des letztgenannten Sulfons war bereits im Reaktionsprodukt Disulfoxyd nachzuweisen.

Beim Einwirkenlassen von mehr wie 3 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden Halogenalkylenen auf Sulfinat konnten jedoch

sichtlich ihres Verhaltens gegen sulfinsaures Salz zu prüfen. Bei den in dieser Weise geprüften Bromiden, dem Pseudobutylenbromid, dem Amylenbromid und dem Hexylenbromid ergab sich, dass auch hier die Bildung eines Disulfones nur schwierig erfolgte, indem immer nur wenige Prozente an Ausbeute erzielt wurden.

Hingegen machte sich stets bei der Einwirkung des Sulfinates auf diese Bromide die Flüssigkeit durch eine saure Reaktion bemerkbar; es konnte die Bildung von freier Schwefelsäure nachgewiesen werden, deren Vorhandensein nur auf eine Nebenreaktion zurückzuführen ist. Durch diese Versuche wurde erkannt, dass Alkylenbromide mit mehr als 3 Kohlenstoffatomen mit sulfinsaurem Salz nicht mehr glatt sich zu Disulfonen umsetzen lassen. Da nun andererseits aus den Alkylenbromiden mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen die Bildung von Disulfonen auch in der Weise bewerkstelligt werden konnte, dass man diese Bromide zunächst mittelst Merkaptiden in die entsprechenden Thioäther überführt

$$Cn\,H_{2n}Br_2 + 2C_6H_5SNa = Cn\,H_{2n}(SC_6H_5)_2 + 2NaBr$$

und diese dann mit Kaliumpermanganat zu den Disulfonen oxydiert,

$$Cn\,H_{2n}(SC_6H_5)_2 + O_4 = Cn\,H_{2n}(SO_2C_6H_5)_2,$$

so wurde auch dieser Weg von R. Otto bei den höheren Alkylenbromiden versucht. Hierbei zeigte sich jedoch,

---

auch nach dieser Methode nur geringfügige Mengen der mutmasslichen Sulfone erhalten werden. Am günstigsten erwies sich die Methode für die Darstellung des Allylphenylsulfons und des Allyltolylsulfons, welche durch blosses Erhitzen des Dibromids mit dem Sulfinat bei Wasserbadtemperatur am Steigerohre unter Ausschluss jedes Lösungsmittels, wie Alkohol etc., bereits binnen wenigen Stunden nahezu quantitativ, und hinreichend rein, entstanden, wobei das im Überschuss angewandte Dibromid durch Abdestillation wieder gewonnen werden konnte. —

dass sowohl bei Iso- und Pseudobutylenbromid, als auch bei Amylen- und Hexylenbromid die Bildung von Thioäthern ausblieb, dass vielmehr neben Disulfid und Brommetall die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, also Isobutylen, Pseudobutylen, Amylen und Hexylen entstanden

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CBr.\ CH_2\,Br + 2C_6\,H_5\,SNa =$$

$$(CH_3)_2\,C = CH_2 + (C_6\,H_5)_2\,S_2 + 2\,NaBr.$$

In einer weiteren von R. Otto[1]) in Gemeinschaft mit K. Mühle ausgeführten Arbeit weisen die Verfasser auf die Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits, und Merkaptiden andererseits hin, und zeigen, dass Halogenalkylene mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen bei der Behandlung mit freiem Natrium Alkylene, mit Merkaptiden Thioäther liefern, während Isobutylenbromid und Pseudobutylenbromid bei der Einwirkung von metallischem Natrium kein Alkylen liefern, und andererseits, wie oben schon angeführt, Merkaptide mit den genannten Dibromiden unter Bildung von Disulfid und Alkylenen reagieren, also keine Thioäther entstehen lassen.

Nachdem durch diese Versuche von R. Otto das verschiedene Verhalten der Dihalogenadditionsprodukte der Olefine den sulfinsauren Salzen und Merkaptiden gegenüber charakterisiert ist, war es von Interesse auch das Verhalten von Dihalogenadditionsprodukten ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe gegen sulfinsaures Salz und Merkaptide zu prüfen. Untersucht wurden in dieser Hinsicht die Dibromide des Stilbens und Tolans, und soll über diese Versuche im Nach-

[1]) Journal f. prakt. Chemie [2] 51, 517.

stehenden berichtet werden. Im Anschluss an die Versuche wurden dann noch Experimente ausgeführt, welche die Umwandlung der verschiedenen Modifikationen des Tolandibromids zum Gegenstande haben. —

Erwähnt sei noch, dass die ersten ungesättigten Sulfone durch R. Otto in Gemeinschaft mit O. Schaffair[1]) in der Allylreihe, und zwar das Allylphenylsulfon und das Allylparatolylsulfon gemäss der Gleichungen,

$$C_3H_5 \cdot Br + C_6H_5SO_2Na = \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > SO_2 + NaBr$$

$$C_3H_5\ Br + C_7H_7SO_2Na = \begin{matrix} C_3H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} > SO_2 + NaBr$$

dargestellt worden sind. —

Auch sei nicht unerwähnt gelassen, dass, da gewissen Halogenalkylenen, wie z. B. dem Pseudobutylendibromid gegenüber das Natriummerkaptid sich, wie bereits oben erwähnt, weit reaktionsfähiger erwiesen hatte[2]), wie metallisches Natrium, und so die Bildung von Alkylenen aus den Dibromiden in Fällen ermöglicht, in denen Natrium selbst überhaupt nicht einwirkt, es gleichfalls von Interesse erschien festzustellen, ob dieses auch bei Dibromiden der aromatischen Reihe der Fall sein würde. —

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 23, 1510.

[2]) Journal f. prakt. Chemie [2] 51, 517.

## Experimenteller Teil.[1])

### I. α-Stilbendibromid[2]) und benzolsulfinsaures Natrium.

Unter gewöhnlichem Druck scheinen Stilbendibromid und sulfinsaures Salz auf einander nicht einzuwirken.

Aequivalente Mengen der Verbindungen (1 Mol. Dibromid und 2 Mol. Sulfinat) wurden zwei Tage lang in Alkohol suspendiert, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, ohne dass eine Einwirkung hätte bemerkt werden können. Alsdann wurden in zwei Glasröhren je 3 gr. Stilbendibromid und je 4,5 gr. benzolsulfinsaures Natrium in Alkohol suspendiert, eingeschmolzen, und etwa 5 bis 6 Stunden auf 110° er-

[1]) Als Ausgangsmaterial diente α-Stilbendibromid der Firma C. A. F. Kahlbaum; der Schmelzpunkt desselben lag zwischen 234° bis 237°. Dasselbe war, wie auch das zur Verwendung gelangende sulfinsaure Salz, absolut frei von Schwefelsäure.

[2]) Es ist neuerdings, Ber. 28, 2693, auch ein bei 110° bis 111° schmelzendes stereoisomeres β-Stilbendibromid dargestellt worden.

Da dasselbe zur Zeit, in welcher die vorliegenden Versuche ausgeführt worden sind, noch nicht bekannt war, so hat dasselbe natürlich nicht mit in den Kreis der Untersuchungen hineingezogen werden können. Versuche mit diesem Körper werden gegenwärtig noch angestellt. —

hitzt. Die krystallinische Reaktionsmasse erschien nunmehr verändert, die darüberstehende Flüssigkeit war klar und gelblich gefärbt.

Die Röhren wurden geöffnet und ihr Inhalt in eine Porzellanschale mit Alkohol hineingespült.

Die Flüssigkeit reagierte deutlich sauer und enthielt Spuren von Schwefelsäure; sie wurde, um weitere Zersetzung zu vermeiden, mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisiert, und der Alkohol im Wasserbade verflüchtet. Der Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen schied nach dem Erkalten eine gelbe in Wasser unlösliche Krystallmasse aus, welche abfiltriert und ausgewaschen wurde. — U = 4,2 gr. — Sie war Brom frei, zeigte mit conc. Schwefelsäure auf dem Uhrglase erwärmt eine violette Färbung, und gab mit nasc. Wasserstoff (durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure) einen starken Geruch nach Thiophenol, dessen Dämpfe Bleiacetatpapier deutlich gelb färbten, welche Reaktion auf Phenyldisulfoxyd schliessen liess. Das wässerige Filtrat — F — reagierte neutral, und wurde im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand — R = 11,7 gr. — bildete eine weisse Krystallmasse, welche eine sehr starke grüne Flammenfärbung zeigte, und in ihrer wässerigen Lösung, nach Ansäuern mit Salpetersäure, einen dicken gelben Niederschlag von Bromsilber gab. Er zeigte mit conc. Schwefelsäure keine Reaktion auf Disulfoxyd, beim Versetzen desselben mit Salzsäure erfolgte Abscheidung von freier Sulfinsäure.

6,7 gr. des Rückstandes R, bei 120° getrocknet, wurden nun mit Alkohol ausgezogen, und das ungelöst bleibende (etwa 2 gr.) abfiltriert. Letzteres schmolz auf dem Platinblech ohne zu verkohlen, gab eine intensive Flammenfärbung, und war demnach nach Lage der Sache Bromnatrium.

Das alkoholische Fitrat wurde durch Verdunsten vom Alkohol befreit, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und ausgeäthert. Es geht hierbei die freie Sulfinsäure in den Aether, während Sulfonsäure vom Aether nicht aufgenommen wird. Die Aetherschicht wurde jetzt schnell abgehoben, weil bei längerem Stehen eine Oxydation der Sulfinsäure zu Sulfonsäure leicht eintritt. Die von der Aetherschicht befreite wässerige Flüssigkeit wurde wieder im Wasserbade zur Trockne gebracht, und ergab einen bromfreien Rückstand (2,8 gr.), welcher fein gepulvert wurde. Ein Teil desselben wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben in Benzolsulfonsäurechlorid übergeführt, welches mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniak ausgeschüttelt gelbe Krystalle, aus Alkohol umkrystallisiert weisse, bei 150° schmelzende Blättchen lieferte, die demnach aus Benzolsulfamid bestanden. Es war somit die Bildung von Benzolsulfonsäure erwiesen. Der Rest des zweifellos aus benzolsulfonsaurem Natrium bestehenden, in heissem Alkohol nur schwer löslichen Rückstandes gab aus solchem umkrystallisiert schneeweisse leichte fettglänzende Krystallblätter. Das entstandene Benzolsulfonat liess auf die Bildung des unbeständigen Sulfons,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot SO_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot SO_2 \end{array}$$

mutmassen, welches mit Wasser in Sulfonsäure und Sulfinsäure zerfällt. Das Wasserunlösliche des Reaktionsproduktes - U (3 gr.) – wurde in Alkohol aufgenommen, und sodann der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die drei ersten Fraktionen $K_1$ und $K_2$ vom Schmp. 124° und $K_3$ vom Schmp. 123°/124° gaben keine Reaktion auf Disulfoxyd, und bildeten stark glasglänzende, monokline,

prismatische, hellgelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol genau mit dem des Stilben übereinstimmte; derselbe lag bei 124°. Sie waren ferner wie die Nitroprussidreaktion auswies, vollkommen schwefelfrei.

Analyse. 0,1551 gr. lufttrockne Substanz gaben 0,5315 gr. Kohlensäure und 0,0957 gr. Wasser.

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| $C_{14}H_{12}$ | |
| C 93,3% | 93,5% |
| H 6,7% | 6,9% |

Dass wirklich hier Stilben vorlag, konnte weiter dadurch nachgewiesen werden, dass aus einer ätherischen Lösung der Krystalle durch Zusatz von Brom schnell das bei 237°/238° schmelzende Stilbendibromid in seidenglänzenden feinen weissen Nadeln ausgeschieden wurde.[1])

Aus den letzten Mutterlaugen des wasserunlöslichen Reaktionsproduktes gelang es noch zwei Krystallfraktionen zu isolieren, $K_4$ und $K_5$, welche bei 45°—46° schmolzen (0,5 gr.). Sie schmolzen nochmals umkrystallisiert glatt bei 45°, und gaben mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung erwärmt schnell sulfinsaures Zink und Zinkphenylmercaptid, konnten somit hiernach, wie nach allen ihren übrigen Eigenschaften nur als Benzoldisulfoxyd angesprochen werden. —

Was nun den Verlauf der Reaktion anbetrifft, so kann wohl nur angenommen werden, dass zunächst eine Umsetzung des sulfinsauren Salzes mit dem Dibromide gemäss der Gleichung

---

[1]) Stilbendibromid soll nach Zincke bei 237° schmelzen.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CHBr \\ | \\ C_6H_5 . CHBr \end{matrix} + 2C_6H_5 . SO_2Na =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ \| \\ C_6H_5 . CH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 . SO_2 \\ | \\ C_6H_5 . SO_2 \end{matrix} + 2NaBr$$

stattgefunden haben wird, also unter Bildung von Bromnatrium, Stilben und eines eigentümlichen Disulfons, welches sodann als nicht existenzfähig, unter der Einwirkung des Wassers etwa nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 . SO_2 \\ | \\ C_6H_5 . SO_2 \end{matrix} + H_2O = C_6H_5 . SO_3 . H + C_6H_5SO_2 . H,$$

also in Sulfonsäure und Sulfinsäure zerfallen musste. Hiernach verhielte sich also die intermediäre Verbindung wie ein gemischtes Säureanhydrid, wie das Benzolsulfinsäurebenzolsulfonsäureanhydrid, welches dementsprechend

$$\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix} > O$$ formulirt werden müsste. Da freie

Benzolsulfinsäure leicht, besonders beim Erhitzen ihrer Lösung unter Druck in Sulfonsäure und Disulfoxyd zerlegt wird

$$3C_6H_5 . SO_2 . H = \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > S + C_6H_5 . SO_3 . H + H_2O,$$

so wäre hiermit auch das Entstehen des Disulfoxydes bei der in Rede stehenden Reaktion leicht erklärt.

Das Disulfoxyd könnte jedoch noch in anderer Weise entstanden sein, indem es gemäss einer früheren Annahme auch sehr wohl denkbar wäre, dass sich das

intermediäre Disulfon gleich direkt nach der Gleichung

$$3\begin{matrix}C_6H_5\,.\,SO_2\\ |\\ C_6H_5\,.\,SO_2\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!S + 2\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ \\ C_6H_5SO_2\end{matrix}\!\!>\!O$$

in Disulfoxyd und zunächst Sulfonsäureanhydrid gespalten hätte,[1]) was natürlich nicht festzustellen ist.

Bei allen diesen Versuchen war die Reaktionsflüssigkeit sauer, und konnte in derselben, wenn auch nur in geringen Mengen, Schwefelsäure nachgewiesen werden, was darauf hinzudeuten scheint, dass bei dem Reaktionsprozesse auch eine Wasserzersetzung eintritt. In der That wurde schon früher beobachtet,[2]) dass bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf Methylenjodid zunächst zwar nur ein Atom des Halogens durch den Sulfinsäurerest substituiert wird, so dass gemäss der Gleichung

$$CH_2J_2 + C_6H_5SO_2Na = CH_2JC_6H_5SO_2 + NaJ$$

neben Natriumjodid das Monojodsubstitut eines Monosulfons entsteht, dass jedoch bei längerer Einwirkung des sulfinsauren Salzes, was erst bei bedeutend höherer Temperatur und unter starkem Drucke eintritt, das zweite vom Methylenjodid herrührende Jodatom nicht, wie man vielleicht annehmen sollte, durch $SO_2C_6H_5$, sondern durch H ersetzt wird. Es ist dieses dadurch zu erklären, dass nach der Gleichung

$$CH_2JSO_2C_6H_5 + H_2O = CH_3SO_2C_6H_5 + HJ + O$$

Wasser zerlegt wird Der hierbei freiwerdende Sauerstoff oxydiert im weiteren Verlauf des Prozesses einen Teil der Sulfinsäure zu Sulfonsäure, ja bildet zuletzt sogar Schwefelsäure.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24,278.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 40.505.

Auch in vorliegendem Falle lässt sich die Bildung von Schwefelsäure unbedenklich auf analoge Vorgänge zurückführen. Allerdings mussten dann neben der Schwefelsäure auch noch andere Verbindungen entstehen, vielleicht Dibenzyl

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$, sowie

$C_6H_5 . CHBr . CH . (SO_2 . C_6H_5) . C_6H_5$

und $C_6H_5 . CH_2 . CH . (SO_2 . C_6H_5) . C_6H_5$, jedoch

konnten in Rücksicht auf die entstandenen nur minimalen Mengen Schwefelsäure auch genannte Verbindungen nur in so geringfügigen Quantitäten sich gebildet haben, dass eine Isolierung derselben nicht möglich erschien. Selbstredend war dann die bei der Reaktion sich bildende Schwefelsäure, wie auch die Sulfonsäure, wieder indirekt eine neue Quelle zur Entstehung von Disulfoxyd, da beide ja aus dem sulfinsauren Salze wieder Sulfinsäure freimachen mussten, welche dann unter den vorliegenden Bedingungen leicht in Disulfoxyd und Sulfonsäure zerfällt.

Ein ganz besonderes Interesse nimmt die Bildung von Stilben bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf Stilbendibromid wohl deshalb in Anspruch, weil sie den ersten Nachweis liefert, dass dieses Salz unter geeigneten Umständen wie freies Natrium wirken kann, ja selbst noch weit energischer als dieses. So wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, dass durch das Metall Stilbendibromid selbst in siedendem Xylol nur höchst langsam entbromt wird. Es hatten sich aus 2 gr. Bromid nur etwa 0,2 gr. Stilben gebildet.

## II. α- Stilbendibromid und Natriumphenylmercaptid.

Es wurden 10 gr. Stilbendibromid (1 Mol) mit aus 6.47 gr. Thiophenol[1]) (2 Mol) dargestelltem Natriumphenylmercaptid in mit einem Drittel seines Volumens Benzol vermischtem absol. Alkohol im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Bereits nach wenigen Stunden war das in der Mischung von Alkohol und Benzol nur in geringem Maasse sich lösende Stilbendibromid verschwunden, statt dessen hatte sich grobkörniges Bromnatrium ausgeschieden, und an Stelle der anfangs stark alkalischen Reaktion der Flüssigkeit war nunmehr eine nahezu neutrale getreten. Alkohol und Benzol wurden dann abdestilliert, und durch Zusatz von Wasser wurde das Wasserunlösliche aus dem Destillationsrückstande ausgefällt. Dieses (= U) erwies sich als ein Gemenge von Stilben und Phenyldisulfid.

Nach Aufnahme desselben in einer angemessenen Menge Alkohol wurde zuerst eine reichliche Menge, bei 120°/124° schmelzender prismatischer Krystalle ausgeschieden. Dieselben erwiesen sich noch mit kleinen Mengen Disulfid verunreinigt, und wurde ihre Reinigung in folgender Weise bewerkstelligt. Sie wurden zunächst in Alkohol mit Zinkstaub erwärmt, wodurch das Phenyldisulfid in Zinkmercaptid verwandelt wurde

$$\begin{matrix} C_6H_5 . S \\ C_6H_5 . S \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} C_6H_5 . S \\ C_6H_5 . S \end{matrix} > Zn.$$

---

[1]) Das für den Versuch angewandte Thiophenol war aus Benzolsulfonsäurechlorid durch rationelle Behandlung mit Zink und Salzsäure in ausreichender Menge von mir dargestellt worden. Es zeigte, durch fraktionierte Destillation gereinigt, den Siedepunkt 166°— 168°.

Die alkoholische Lösung wurde hierauf vom überschüssigen Zink befreit, mit Salzsäure übersättigt und nach Zusatz von etwas Wasser das entstandene Thiophenol, welches wie bekannt, mit den Wasserdämpfen leicht übergeht, durch Destillation beseitigt.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . S \\ C_6H_5 . S \end{matrix} > Zn + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} = 2\ C_6H_5 . SH. + Zn\ Cl_2$$

Im Destillationsrückstande befand sich nunmehr als Wasserunlösliches nur noch Stilben, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol glatt bei 124° schmolz, und vollkommen schwefelfrei war.

Analyse 0,1234 gr. lufttrockne Substanz gaben 0,4220 gr. Kohlensäure und 0,0747 gr. Wasser.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}$ | Gefunden |
|---|---|
| C 93,3% | 93,3% |
| H 6,7% | 6,7% |

Die weiter aus der Mutterlauge der bei 120°—123° schmelzenden, wesentlich aus Stilben bestehenden Krystalle durch fraktionierte Krystallisation erhaltenen Produkte enthielten Phenyldisulfid in immer mehr steigendem Maasse beigemengt, bis sie schliesslich nur aus solchem bestanden. Letztere schmolzen bei 59°/60°, und gaben mit conc. Schwefelsäure die charakteristische Violettfärbung.

Die Gemische von Stilben und Phenyldisulfid waren, wie oben angegeben, alle leicht mit Zinkstaub und Salzsäure zu trennen.

In dem vom Wasserunlöslichen — U — abfiltrierten wässerigen Anteile konnte nur Bromnatrium nachgewiesen werden.

Wie obiger Versuch ergab, wirkt demnach Natriumphenylmercaptid auf α-Stilbendibromid unter Bildung

von Stilben und Phenyldisulfid gemäss folgender Gleichung ein

$$C_6H_5.\,CHBr.\,CHBr.\,C_6H_5 + 2\,C_6H_5SNa =$$

$$C_6H_5\,CH=CH.\,C_6H_5 + \begin{matrix} C_6H_5.\,S \\ | \\ C_6H_5.\,S \end{matrix} + 2\,Na\,Br.$$

Natriumphenylmercaptid wirkt also auf Stilbendibromid (das symmetrische Diphenylaethylenbromid) genau ebenso ein, wie auf die analoge Methylverbindung (das symmetrische Dimethylaethylenbromid) das Pseudobutylendibromid ($CH_3$. CHBr. CHBr. $CH_3$), welches sich durch genanntes Agens unter Bildung von Phenyldisulfid in Pseudobutylen umwandelt.

Auf beide Verbindungen reagiert das Natrium im Mercaptide alkylenbildend, während freies Natrium, wie schon erwähnt, sogar in siedendem Xylol auf das aromatische Dibromid nur äusserst langsam einwirkt; auf das aliphatische Dibromid hingegen wirkt metall. Natrium bei der Siedetemperatur jenes überhaupt nicht alkylenbildend, selbst nicht in Form von Natriumamalgam.

---

## III. Tolandibromide[1]) und benzolsulfinsaures Natrium.

### 1. β-Tolandibromid und benzolsulfinsaures Natrium.

Der Schmelzpunkt des für den Versuch verwendeten Dibromids lag bei 67°/68°.

---

[1]) Bekanntlich existiert das Tolandibromid in zwei Modifikationen, einer hoch schmelzenden schwer löslichen, und einer niedrig schmelzenden leicht löslichen (Ann. d. Chemie u. Pharm. 145,348 und Ber. 4,379).

Analyse. 0,1934 gr lufttrockne Substanz gaben (nach Carius) 0,21514 gr Bromsilber = 0,0931 gr. Brom.

| Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_2$ | Gefunden |
|---|---|
| Br 47,3 % | 47,3 % |

0,5 gr β-Tolandibromid und 1,0 gr benzolsulfinsaures Natrium wurden in Alkohol suspendiert zunächst 10 Stunden im Wasserbade am Steigerohr erhitzt, ohne dass eine Einwirkung der Substanzen auf einander hätte beobachtet werden können. Die Reaktionsmasse wurde dann mit Alkohol und wenig Benzol in einem zugeschmolzenen Glasrohre im Kochsalzbade weitere 10 Stunden unter Druck erhitzt. Auch jetzt schien nur eine geringe Einwirkung stattzufinden. Erst als die Temperatur auf 120°—125° einige Stunden gesteigert wurde, war

---

Das α-Tolandibromid schmilzt zwischen 200°—205°, bildet Schüppchen oder kleine Nadeln, die schwer löslich in Äther und Alkohol sind. Es entsteht beim Eintragen von Brom in eine ätherische Tolanlösung in überwiegender Menge neben der andern Modifikation, und wird als mit plansymmetrischer Konfiguration

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\ C.Br \\ \quad\quad\quad\ \| \\ C_6H_5.\ C.Br \end{array}$$ angesehen,

während man die β-Modifikation als mit axialsymmetrischer (centrischer) Konfiguration betrachtet

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\ CBr \\ \quad\quad\ \| \\ Br.\ C.\ C_6H_5. \end{array}$$

Letztere, das β-Tolandibromid, bildet in Äther und auch in Alkohol, leicht lösliche, spröde Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 64° liegt. Die für die Versuche dienenden Tolandibromide wurden durch Behandeln von α-Stilbendibromid mit 2 Mol. alkohol. Kalilauge in bekannter Weise gemäss den Gleichungen:

$$C_6H_5.\ CHBr.\ CHBr.\ C_6H_5 + 2\,K.\ OH\ (\text{alkoholisch}) =$$
$$C_6H_5.\ C \equiv C.\ C_6H_5\ (\text{Tolan}) + 2\,KBr + 2\,H_2O$$
$$C_6H_5.\ C \equiv C.\ C_6H_5 + Br_2 = \quad C_6H_5.\ CBr = CBr\ C_6H_5$$

von mir dargestellt.

eine deutliche Reaktion wahrzunehmen. Nach 7stündiger Einwirkung, bei der die Temperatur zeitweilig bis etwa 140° gestiegen war, wurde das Rohr geöffnet. Auf dem Grunde der hellgelben Flüssigkeit befand sich eine weisse grobkörnig krystallinische Masse, welche abfiltriert sich als reines Bromnatrium auswies. Die Flüssigkeit, welche etwas nach Sulfhydrat roch und stark sauer reagierte, wurde vom Alkohol durch Abdunsten befreit, und der Verdunstungsrückstand — R — mit Wasser aufgenommen. In der so entstandenen Lösung war eine reichliche Menge von Bromnatrium, das im Überschuss angewandte sulfinsaure Natrium, und ausserdem freie Sulfonsäure enthalten, deren Trennung und Nachweis analog dem Versuche mit Stilbendibromid ausgeführt wurde.

Das Wasserunlösliche von R wurde zunächst ausgeäthert, wobei Krystalle vom Schmp. 205° zurückblieben, welche aus α-Tolandibromid bestanden, in das, wie bekannt, die andere Modifikation bei höherer Temperatur teilweise umgewandelt wird.

Der Verdunstungsrückstand der vom α-Tolandibromid befreiten ätherischen Lösung war ein gelbes Öl, welches in der Kälte erst nach längerem Stehen erstarrte. Die Ausbeute dieser bei 65°—69° schmelzenden, allem Anscheine nach nicht homogenen Krystallmasse, indem ein Teil gelb krystallinisch erschien, während ein anderer farblose Nadeln bildete, betrug etwa 0,4 gr. Dieselbe in Alkohol gelöst und der fraktionierten Krystallisation unterworfen, lieferte erst bei 60°—61° schmelzende Krystalle von Tolan (dieselben gaben mit Brom in Äther bei etwa 205° schmelzendes α-Tolandibromid), ferner lange farblose, stark bromhaltige, spitze Nadeln vom Schmelzpunkte 75°—76°, 74°—75°, 73°—74°, und 71°—72°; hierauf gelbe Krystallwarzen, welche bei 36°—45° schmolzen, mit bei 52°—58° schmelzenden Nadeln gemengt.

Da diese stark bromhaltig waren, ferner mit Zink und Salzsäure Thiophenol entwickelten, so lag hier augenscheinlich ein Gemenge von unverändert gebliebener β-Modifikation mit Phenyldisulfoxyd vor.

Bei einem neuen Versuche wurde das Dibromid mit dem sulfinsauren Salze solange unter den angegebenen Bedingungen erhitzt, bis kein β-Tolandibromid mehr vorhanden war. Das in Wasser Unlösliche alsdann aus kaltem absol. Alkohol der fraktionierten Krystallisation unterworfen, lieferte wieder wenige bei 75°/76° schmelzende, lange, farblose, stark bromhaltige Nadeln.

Sodann Krystalle, welche bei 57°—60° schmolzen, und sich als mit Disulfoxyd etwas verunreinigtes Tolan erwiesen. Dieselben gaben in Äther mit Brom prompt das kaum ätherlösliche zwischen 203°—205° schmelzende α-Dibromid.

Endlich ein gelbes Öl, welches allmählich krystallinisch wurde. Es wurde in absol. Alkohol gelöst und sodann mit Wasser versetzt, worauf weisse, flockige bei 43°—45° schmelzende Krystallnadeln ausfielen, welche nochmals umkrystallisiert bei 45°—46° schmolzen, bromfrei waren, und alle Eigenschaften von Phenyldisulfoxyd zeigten.

Was nun den Verlauf der Reaktion anbetrifft, so wird, wie in dem unter I beschriebenen Versuche α-Stilbendibromid durch benzolsulfinsaures Natrium in Stilben umgewandelt wird, so β-Tolandibromid durch sulfinsaures Salz, und zwar verhältnismässig leicht, in Tolan verwandelt, indem auch hier mutmasslich wieder zunächst das oben erwähnte gemichte Säureanhydrid gebildet wird, welches dann sofort in Sulfonsäure und Sulfinsäure, sowie Zersetzungsprodukte dieser (Phenyldisulfoxyd) weitere Zerlegung erfährt:

$$C_6H_5.\ CBr = CBr.\ C_6H_5 + 2\ C_6H_5.\ SO_2Na =$$

$$C_6H_5.\ C \quad C.\ C_6H_5 + \begin{matrix} C_6H_5\ SO \\ C_6H_5\ SO_2 \end{matrix} > O + 2\,NaBr.$$

2. α-Tolandibromid und benzolsulfinsaures Natrium.

3,5 gr schwefelsäurefreies Sulfinat und 1,7 gr α Tolandibromid wurden in einem Glasrohr in absol. Alkohol, dem zur bessern Lösung der Substanz etwas Benzol zugesetzt wurde, suspendiert, und das zugeschmolzene Rohr einen Tag lang auf 110° erhitzt, ohne dass eine Einwirkung wahrzunehmen gewesen wäre. Auch nachdem die Temperatur einen Tag lang bis auf 150° gesteigert war, hatte augenscheinlich noch keine Veränderung stattgefunden.

Desgleichen liess das Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 175° nur eine ganz geringe Einwirkung erkennen. Selbst bei Anwendung einer Temperatur von 205° blieb wenigstens der grösste Teil des angewandten Dibromids unverändert.

Bei einem neuen Versuche wurden 2,5 gr α-Tolanbromid mit 4,3 gr Sulfinat, wie oben, einen Tag lang bis auf 230° unter Druck erhitzt.

Das Reaktionsprodukt bestand aus einer gelben klaren Flüssigkeit, welche stark nach Thiophenol roch; in derselben befand sich ein Krystallgemenge suspendiert. Die Flüssigkeit zeigte stark saure Reaktion, trübte sich beim Verdünnen mit Wasser, und liessen sich in derselben beträchtliche Mengen von Schwefelsäure nachweisen.

Das Reaktionsprodukt wurde mit reinem kohlensauren Natron schwach alkalisiert, und im Paraffinbade zunächst der Alkohol nebst dem Benzol, sodann nach Zusatz von Wasser das Thiophenol, möglichst schnell abdestilliert. Das in ein grosses Becherglas mit viel

Wasser hineingegebene Destillat wurde mit etwas Ammoniak versetzt und unter häufigem Umrühren und zeitweiligem Erneuern des Ammoniak, zur Oxydation des Thiophenol zu Phenyldisulfid, unbedeckt dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt.

Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit wenig Ammoniak versetzt, um die letzten Spuren von Thiophenol zu lösen. Am Boden des Destillierkolbens blieb ein schweres gelbes Öl zurück, welches beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse erstarrte. Dieselbe wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Es haftete ihr ein öliger Körper an, welcher mit conc. Schwefelsäure diese deutlich violett färbte und mit nasc. Wasserstoff Thiophenol entwickelte.

Der feste Anteil schmolz bei 92°/93°; er gab nur eine geringe Reaktion auf Brom, eine starke hingegen auf Schwefel.

Nach Entfernung von sehr wenig unverändert gebliebenem α-Tolandibromid vom Schmp. 210° durch Ausäthern, wurde der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung in absol. Alkohol gelöst, wobei sich sehr wenige Krystalle als recht schwer löslich erwiesen.

Letztere, auf dem Filter gesammelt und getrocknet, stellten wasserhelle feine lange Nadeln dar, die fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich hingegen in Aether waren, und bei 112°/113° schmolzen. Nach nochmaligem Krystallisieren zeigten sie den Schmp. 114°—115°. Die Ausbeute betrug weniger wie 0,1 gr, weshalb von einer Analyse derselben Abstand genommen werden musste; sie waren stark bromhaltig.

Aus Dibromdesoxybenzoin, $C_6H_5 . CO—CBr_2 . C_6H_5$, Schmp. 110°—112°, was ich zuerst vermutete, bestanden diese Krystalle nicht, da ein Teil derselben in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt,

nach Ansäuren mit Salpetersäure, keine Bildung von Benzil veranlasste, was sonst hätte der Fall sein müssen.

Wahrscheinlich nun lag hier Dibromdibenzyl

$$C_6H_4Br.\ CH_2—CH_2.\ C_6H_4Br,$$

Schmp. 114°/115° vor, denn als ich einen Teil des der erhaltenen Krystallmasse beigemengt gewesenen Öles mit Wasser übergoss, und alsdann Brom zusetzte, das festwerdende Reaktionsproduckt hierauf in siedendem Alkohol löste, erhielt ich aus dieser Lösung dieselben bei 114°/115° schmelzenden Krystalle, woraus hervorzugehen scheint, dass das ölige Produkt Dibenzyl $C_6H_5.\ CH_2—CH_2.\ C_6H_5$, welches bei 52° bereits schmilzt und unzersetzt flüchtig ist, enthielt, die Krystalle selbst aber aus Dibromdibenzyl bestanden.

Anstatt des Dibenzyls könnte natürlich auch Monobrombenzyl, welches bekanntlich flüssig ist, unter 0° krystallinisch wird, und sehr beständig ist ($C_6H_4Br.\ CH_2 - CH_2.\ C_6H_5$) in dem genannten öligen Produkte enthalten gewesen sein, was infolge des geringfügigen Materials nicht gut entschieden werden konnte.

Das vom mutmasslichen Dibromdibenzyl befreite alkoholische Filtrat wurde mit etwas Thierkohle gereinigt. Es krystallisierten gelbe Krystalle aus, die nochmals aus kaltem Alkohol krystallisiert, gelbe, grosse, sechsseitige Prismen vom Schmp. 93°/94° darstellten; dieselben waren brom- und schwefelfrei.

Analyse. 0,1827 gr lufttrockene Substanz gaben 0,5353 gr Kohlensäure und 0,0806 gr Wasser.

| Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$ | | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| C | 80,0 % | | 79,9 % |
| H | 4,8 „ | | 4,9 „ |
| O | 15,2 „ | | 15,2 „ |

Die mit kleinen Proben der Substanz angestellten Versuche liessen ferner mit Sicherheit auf Benzil, $C_6 H_5 . CO—CO . C_6 H_5$, schliessen.

So war nach Lösen einer kleinen Probe in Alkohol und Zusatz eines Körnchens Cyankaliums nach längerem Schütteln und Stehenlassen (in gut verkorktem Zustande) ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl wahrzunehmen[1]), ferner entstanden beim Zusatz von Chromsäuremischung zu einer Lösung bei 120° schmelzende Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in heissem löslich waren, und auch sonst alle Eigenschaften von Benzoësäure zeigten.

Die weiteren Mutterlaugen erwiesen sich als aus Tolan und Phenyldisulfoxyd bestehend.

Ein Teil derselben wurde im Wasserbade zur Trockne eingedunstet und sodann in Äther gelöst. Durch Zusatz von überschüssigem Brom entstand nunmehr ein sandiger, weisser Niederschlag, welcher abfiltriert und getrocknet bei 205°/206° schmolz, und alle übrigen Eigenschaften von α-Tolandibromid zeigte.

Analyse. 0,1417 gr lufttrockne Substanz gaben (nach Carius) 0,1570 gr Bromsilber = 0,0668 gr Brom.

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| $C_{14} H_{10} Br_2$ | |
| Br 47,3 % | 47,1 %. |

Nachdem ich durch einen kleinen Versuch festgestellt, dass Benzil, ebenso Tolan mit den Wasserdämpfen unzersetzt überdestillieren, wurde der andere Teil der Mutterlaugen mit Wasser versetzt, und das darin befindliche Tolan und Benzil mit den Wasserdämpfen überdestilliert.

---

[1]) Die charakteristische Spaltung des Diketons in Benzoësäureester und, anfangs, Benzaldehyd.

Der Destillationsrückstand war ein dunkelgelbes Öl, welches stark schwefelhaltig sich erwies, und alle Reaktionen von Phenyldisulfoxyd zeigte. Infolge seiner Verunreinigungen gelang es nicht Krystalle daraus zu isolieren; dasselbe konnte jedoch, nach Lage der Sache, im Wesentlichen nur aus Disulfoxyd bestehen.

Das überdestillierte Gemenge von Tolan und Benzil wurde mit Tierkohle gereinigt, aus Alkohol umkrystallisiert; durch fraktionierte Krystallisation wurde sowohl das Tolan, wie auch das Benzil rein erhalten. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Tolans lag bei 58°,59°, derjenige des Benzils bei 93°/94°. Beide waren sowohl brom- als schwefelfrei und hatten alle Eigenschaften von Tolan bezw. Benzil[1])

Das aus dem abdestillierten Thiophenol durch Oxydation gewonnene Phenyldisulfid hatte einen erheblich zu niedrigen Schmelzpunkt; auch war derselbe an verschiedenen Stellen der Substanz verschieden.

Aus dem somit vorliegenden Gemenge wurde zunächst durch Ausäthern etwas schwerlösliches $\alpha$-Tolandibromid vom Schmp. 210° abgeschieden Ein besonders angestellter Versuch bestätigte, dass in der That auch die Tolandibromide mit den Wasserdämpfen unzersetzt überdestillieren.

Aus dem vom Dibromid befreiten ätherischen Filtrat gelang es durch fraktionierte Krystallisation aus kaltem Alkohol Benzil vom Schmp. 93° in grossen, gelben, sechsseitigen Prismen rein abzuscheiden, da es in kaltem Alkohol leichter löslich ist, wie das Tolan, die gelbe Farbe des Benzil zudem eine Trennung wesentlich erleichtert. Das weiter Resultierende war ein Gemenge von Phenyldisulfid und Tolan.

---

[1]) Das Operieren mit benzilhaltigen Lösungen wurde stets unter thunlichster Vermeidung des Sonnenlichtes vorgenommen, um die Reduktion des Benzil zu Benzilbenzoin, welche vorzugsweise in ätherischen Lösungen stattfindet, zu verhindern.

Die wässerige Lösung des vom Wasserunlöslichen getrennten Destillationsrückstandes enthielt Bromnatrium, sulfonsaures Natrium, unverändertes sulfinsaures Salz und freie Schwefelsäure, die in der oben bereits näher beschriebenen Weise nachgewiesen bezw. getrennt wurden.

Ferner konnte auch Bildung von etwas Benzoësäure nachgewiesen werden. Da Benzoësäure, ebenso wie die Sulfinsäure von Äther aufgenommen wird, so wurden die von der salzsauren Lösung des wasserlöslichen Anteiles des Reaktionsproduktes abgehobenen Ätherschichten mit wässerigem Kaliumpermanganat behandelt, wodurch die ätherlösliche Sulfinsäure zur ätherunlöslichen Sulfonsäure allmählich oxydiert wurde. Aether entzog alsdann der Lösung nur die Benzoësäure, welche durch ihre Krystallform, ihren Schmelzpunkt, sowie ihr Verhalten gegen Ferrichlorid leicht identifiziert werden konnte.

Die dargelegten Versuche zeigen, dass das $\alpha$-Tolandibromid mit sulfinsaurem Salz erst weit oberhalb derjenigen Temperatur in ausgiebige Reaktion tritt, wie sie bei Einwirkung der $\beta$-Modifikation auf Sulfinat (siehe III 1) zur Anwendung gelangt ist, und zwar bei einer Temperatur, bei welcher das Dibromid nach den Beobachtungen von Limpricht und Schwanert bereits unter Einwirkung des Wassers gemäss der Gleichung

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5.CBr \\ \| \\ C_6H_5.CBr \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C \\ \| \\ C_6H_5.C \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + 4\,HBr.$$

in Tolan und Benzil zerfällt. Das bei obigem Versuche entstandene Tolan und Benzil kann man daher wohl unbedenklich als die Produkte der Zersetzung des Tolandibromids infolge der hohen Temperatur durch das Wasser ansehen. Jedoch könnte immerhin ein Teil

des entstandenen Tolans durch die Einwirkung des Natriums des sulfinsauren Salzes aus dem Bromide freigemacht worden sein, wobei dann zunächst wieder das unbeständige Sulfinsäuresulfonsäureanhydrid

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot SO \\ C_6H_5 \cdot SO_2 \end{matrix} > O \text{ hätte entstehen müssen,}$$

welches dann weiter die Entstehung von Sulfonsäure, Sulfinsäure und Phenyldisulfoxyd verursachen musste. Ferner weist der Umstand, dass bei der in Frage stehenden Zersetzung reichliche Mengen von Schwefelsäure nachzuweisen waren, wenn man die unter I entwickelten Verhältnisse in Berücksichtigung zieht, daraufhin, dass Wasserzersetzung stattgefunden haben muss. Es mussten dann ausser Schwefelsäure auch noch andere Produkte der Oxydation entstehen, und natürlich alsdann auch Reduktionsprodukte. So bildeten sich denn Thiophenol und Dibenzyl; aus Letzterem entstand wiederum durch Oxydation die bestimmt bei dem Versuche nachgewiesene Benzoesäure. Ferner mussten sich auch Brom und schweflige Säure bilden, da ja bei den Reaktionsvorgängen Bromwasserstoff mit Schwefelsäure zusammentraf

$$2\ HBr + H_2SO_4 = 2\ Br + SO_2 + 2\ H_2O.$$

Das so entstandene Brom führte nun weiter einen Teil des Dibenzyls in das mutmasslich erhaltene Dibromsubstitut über, wohingegen die schweflige Säure als reducierendes Agens die Quelle für eine weitere Thiophenolbildung werden musste.

Die bei der Reaktion sich bildenden anorganischen Säuren (Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure) mussten endlich aus dem Sulfinat Sulfinsäure freimachen, und hierdurch zu Entstehung von Sulton-

säure und anderen Zersetzungsprodukten, zunächst von Disulfoxyd, Anlass geben:

$$4\ C_6H_5 . SO_2H + O = 2\ C_6H_5 . SO_3H$$
$$+ \begin{matrix} C_6H_5 . SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > S + H_2O.$$

Auf diese recht verwickelten Vorgänge dürften wohl die zahlreichen bei der Reaktion entstandenen Produkte zurückzuführen sein.

## IV. Tolandibromide und Natriumphenylmercaptid.

### 1. α-Tolandibromid und Mercaptid.

6 gr α-Tolandibromid wurden mit aus 4 gr Thiophenol dargestelltem Natriummercaptid, zu dessen Bereitung aus Zweckmässigkeitsgründen ein geringer Überschuss metallisches Natrium angewendet war, in absol Alkohol suspendiert, in einem zugeschmolzenen Glasrohre zunächst im Wasserbade auf 100° erhitzt, und hierauf, da eine Reaktion noch nicht wahrgenommen werden konnte, im Kochsalzwasserbade weitere 10 Stunden auf 105° — 110° unter Druck erhitzt. Von den angewandten 6 gr Dibromid waren jetzt 4,5 gr in Reaktion getreten. Die Reaktionsflüssigkeit, welche infolge des im Überschuss angewendeten Natriums alkalisch reagierte, erwies sich als frei von Schwefelsäure, roch stark nach Thiophenol, und wurde zur Verjagung des Alkohols im Wasserbade fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, und das Wasserunlösliche (= 5,8 gr) vom Wasserlöslichen getrennt.

Der Schmelzpunkt des gelben wasserunlöslichen Rohproduktes lag nach Beseitigung des unverändert gebliebenen Dibromides durch Ausäthern zwischen 40° — 45°.

Das wässerige Filtrat, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wurde, zur Entfernung des dem Rückstande noch anhaftenden Mercaptids ausgeäthert, als eine grobkörnige, schneeweisse Krystallmasse (= 3,8 gr) gewonnen, welche sich nach allen ihren Eigenschaften als reines Bromnatrium erwies.

Die vorgenommene fraktionierte Krystallisation des wasserunlöslichen Rohproduktes aus Alkohol ergab folgendes Resultat:

Fraktion I Schmp. 47°—48°, bezw. 54°—55°
„ II „ 38°—47°, „ 40°—43°
„ III „ 38°—40°, „ 39°—40°
„ 40°—41°
„ IV „ 57°—59°, einheitl.
„ V „ 60°.

Die Schmelzpunkte der Fraktionen I—III erwiesen sich bei Entnahme von Proben an verschiedenen Stellen der Substanz verschieden.

Alle Fraktionen waren bromfrei, reagierten mit Nitroprussidnatrium sämtlich auf Schwefel und entwickelten mit nasc. Wasserstoff (Zinkstaub und Salzsäure) in ihrer alkoholischen Lösung Thiophenol.

Fraktion IV gab in Aether mit Brom keine Fällung, mit conc. Schwefelsäure deutliche Disulfidreaktion.

Fraktion V gab eine nur geringe Disulfidreaktion, jedoch mit Brom in Aether eine, wenn auch nicht erhebliche Fällung von α-Tolandibromid.

Durch nochmaliges Aufnehmen von Fraktion III in Alkohol erhielt ich:

Fraktion IIIa. Schmp. 48°—53°
bezw. 48°—49°, 41°—43°
„ IIIb. Schmp. 38°—39°
bezw. 49°—51°, 60°—61°
„ IIIc. Schmp. 37°—38°
bezw. 37°—40°, 60°—61°.

Die bei 60°—61° schmelzenden Krystalle bildeten grosse, wasserhelle, farblose Nadeln, welche sich zum grösseren Teil mechanisch trennen liessen. Sie gaben keine Disulfidreaktion und erwiesen sich durch ihr Verhalten gegen Brom in Aether als reines Tolan.

Die Fraktionen I, II und V, welche sich als Gemenge mit deutlicher Disulfidreaktion erwiesen hatten, wurden zusammen in Aether gelöst und mit Brom versetzt. Erst nach längerem Stehen erfolgte eine nicht gerade bedeutende Abscheidung weisser Kryställchen, welche abfiltriert bei 235°/238° schmolzen. Sie gaben mit alkohol. Kalilauge behandelt zweifellose bei 123°/124° schmelzende Stilbenkrystalle. Stilben muss somit in geringen Mengen in der Reaktionsflüssigkeit entstanden sein, und hat seine Bildung wohl in der Alkalität genannter Flüssigkeit ihren Grund.

Das vom Stilbendibromid befreite ätherische Filtrat hinterliess eingedunstet ein gelbes Öl, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Diese Masse erwies sich als stark brom- und schwefelhaltig und schmolz zum grössten Teil zwischen 51—64°, während ein kleiner Teil bereits bei 25° schmolz. Letzterer bestand vielleicht aus Stilbenmonobromid, was infolge des spärlichen Materials nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Bei einem anderen Trennungsversuche dienten 7,5 gr. als Rohprodukt. Es wurde ganz in derselben Weise verfahren und wurden dabei folgende Resultate erhalten:

Fraktion I Schmp. 59°—60° erwies sich bei eingehender Untersuchung als reines Phenyldisulfid.

Fraktion II. Die Mutterlauge von I schied in der Ruhe ein gelbes Oel aus, welches beim Berühren krystallinisch erstarrte.

Von diesem, die Hauptmasse der Fraktion ausmachenden Gebilde (M) aus bildeten sich in der darüber

stehenden Flüssigkeit breite wasserhelle Nadeln, zwischen diesen feine weisse, flockige Nadeln. Jene, bei 58°/59° und bei 60° schmelzend, erwiesen sich als Tolan, die anderen dagegen als Phenyldisulfid.

M (= 5,4 gr) schmolz bei 38°/39° und gab, von neuem in Alkohol aufgenommen, unter abermaligem Abscheiden eines schliesslich festwerdenden Oeles, von diesem strahlenförmig nach allen Richtungen ausgehend, in der darüberstehenden Flüssigkeit wiederum deutlich unterschiedene Tolan- und Disulfidkrystalle.

Wurde in dieser Weise weiter operiert, so verringerte sich mehr und mehr die Menge der gelben, zuerst ölig sich abscheidenden, bei 38°/39° schmelzenden Substanz, bis sie bei der fünften Fraktion fast ganz verschwunden, d. h. in Tolan und Phenyldisulfid zerlegt worden war.

Es waren schliesslich von dieser gelben krystallinischen Masse nur noch 1, 2 gr über; dieser Rest schmolz bei 35°. Er war stark schwefelhaltig, gab jedoch mit conc. Schwefelsäure keine Reaktion auf Disulfid und in ätherischer Lösung mit überschüssigem Brom keine Fällung von Tolandibromid.

Analyse. 0,2685 gr lufttrockne Substanz, mit schwefelfreier Soda- und Salpetermischung in einem Rohre verbrannt, gaben 0,3080 gr Baryumsulfat, entsprechend 0,0422 gr Schwefel.

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| C 26 H 20 S 2 | |
| S 16,2% | 15,7% |

Dieser Schwefelgehalt würde sowohl einem Thioäther der Formel

$$C_6H_5 . C . S . C_6H_5$$
$$\|$$
$$C_6H_5 . C . S . C_6H_5,$$ als auch

einem molekularen Gemenge von Tolan und Phenyldisulfid

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & & S \quad C_6H_5 \\ \| & + & | \\ C_6H_5 . C & & S . C_6H_5 \end{array}$$

entsprechen.

Sämtliche Mutterlaugen enthielten Tolan und Phenyldisulfid, welche jedoch durch fraktionierte Krystallisation nicht von einander getrennt werden konnten.

Die oben erwähnten grossen und kleineren Krystallnadeln wurden mit kaltem Alkohol von der gelben Grundsubstanz abgewaschen und deren Lösung, vereint mit den vorher abgegossenen klaren Mutterlaugen, von neuem zur Krystallisation gebracht. Es resultierten farblose, grosse, sowie auch feine Nadeln und grössere Krystallblättchen.

Letztere erwiesen sich bereits ihrer Form nach als mutmassliches Tolan. Dieselben, desgleichen auch die grossen Nadeln, schmolzen glatt bei 60°/61° und konnten zum Teil mechanisch von den kleineren Nadeln getrennt werden. Sie gaben keine Reaktion auf Disulfid, waren schwefelfrei und gaben in ätherischer Lösung mit überschüssigem Brom eine bei 210° schmelzende, krystallinische Fällung von $\alpha$-Tolandibromid; bestanden daher zweifellos aus Tolan.

Die kleinen Nadeln hingegen schmolzen bei 55°/56° und zeigten alle Eigenschaften von reinem Phenyldisulfid; sie gaben mit Aether in Brom keine Fällung.

Die letzten Mutterlaugen lieferten wieder jene bei 35° schmelzende, eigentümliche gelbe Masse, welche mit der bereits vorher erhaltenen sich als identisch erwies. Ich versuchte jetzt, dieselbe zu oxydieren, um so von dem etwa vorliegenden leicht zersetzlichen Thioäther zu dem vielleicht weniger zersetzlichen entsprechen-Sulfon zu gelangen. Die zur Verfügung stehende Masse wurde in Benzol gelöst, Schwefelsäure hinzugefügt

und mit 3% Kaliumpermanganatlösung bis zum deutlichen Stehenbleiben dar roten Färbung ganz allmählich oxydiert. Das gebildete Mangansuperoxyd wurde durch schweflige Säure

$$MnO2 + 2SO2 = MnS2O6$$

als farbloses dithionsaures Mangan gelöst. Nach Ausäthern der Flüssigkeit und Aufarbeitung der abgehobenen Aetherschicht resultierten lange, bei 58°/59° schmelzende Krystalle, die nach erfolgter Umkrystallisation einen Schmelzpunkt von 57°/58° zeigten; sie gaben mit conc. Schwefelsäure keine ausgesprochene Disulfidreaktion. Die Krystalle wurden in Alkohol gelöst, mit Zinkstaub längere Zeit erwärmt. Die filtrierte Lösung gab mit Wasser eine krystallinische Fällung, welche abfiltriert und mit Salzsäure behandelt wurde. Der so behandelte Niederschlag liess sich nicht in Ammoniak lösen, daher konnte kein Phenyldisulfid hier vorliegen, und lieferte derselbe aus Alkohol umkrystallisiert grosse Rhomboëder vom Schmp. 57°/58°, welche absolut schwefelfrei waren. Sie gaben aus Aether mit überschüssigem Brom bei 210° schmelzende, schwerlösliche Krystalle von α-Tolandibromid. Ein Sulfon war durch den Oxydationsprozess somit nicht gebildet worden.

Das oben beschriebene höchst merkwürdige Verhalten des aus den verschiedenen Versuchen erhaltenen Reaktionsproduktes gab mir sodann zu folgendem Versuche Veranlassung.

Molekulare Mengen einwandfreies Tolan (0,178 gr) und Phenyldisulfid (0,218 gr) wurden zusammengeschmolzen.

Nach dem Erstarren dieses molekularen Gemenges lag der Schmelzpunkt bei 38°/39° bezw. 39°/40°, war mithin mit dem in Frage stehenden, bei den vorstehenden Versuchen erhaltenen gelben, krystallinischen Körper vollständig identisch. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol verhielt sich dieses molekulare Gemenge ganz so

wie das aus den Versuchen erhaltene Produkt, indem sich zunächst ebenfalls ein gelbes Oel, welches später zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrte, am Boden absetzte, von der sich strahlenförmig wasserhelle lange Tolannadeln ausbreiteten, während sich zwischen diesen kleine flockige Nadeln von Phenyldisulfid gebildet hatten.

Eine Probe des hergestellten molekularen Gemenge gab in Aether mit überschüssigem Brom ebensowenig eine Fällung von α-Tolandibromid, wie das fragliche Reaktionsprodukt.

Es ist jedenfalls die Beobachtung interessant, dass die beiden bei etwa 60° schmelzenden Körper Tolan und Phenyldisulfid im molekularen Verhältnisse zusammengeschmolzen den so erheblich niedrigeren glatten Schmelzpunkt von 38°/39° aufweisen.

Weitere Versuche ergaben, dass durch eine geringe Beimengung von Phenyldisulfid zu Tolan der Schmelzpunkt nur unerheblich (59°—63°) verändert wurde, während bereits geringe Beimengungen von Tolan zu Phenyldisulfid den Schmelzpunkt auf 45°—50°, bezw. 47°—53° etc. herabzudrücken vermochten.

Eine Probe des hergestellten Gemenges zeigte, wie das fragliche Reaktionsprodukt mit conc. Schwefelsäure keine deutliche Disulfidreaktion, woraus hervorgeht, dass die Gegenwart von Tolan die Disulfidreaktion stört.

Aus dem Ausbleiben der Fällung von α-Tolandibromid in der ätherischen Lösung des fraglichen Produktes hatte ich zunächst schliessen zu müssen geglaubt, dass dasselbe überhaupt kein Tolan enthalte, jedoch erhielt ich später auch aus diesen Lösungen bei Anwendung eines noch grösseren Bromüberschusses nach längerem Stehen der Lösung reichliche Fällungen von α-Tolandibromid.

Möglicherweise besteht der Grund der trotz der Anwesenheit von überschüssigem Brom erst später erfolgenden Bildung der schwer löslichen $\alpha$-Modifikation des Tolandibromids, darin, dass sich hier zunächst die leicht lösliche $\beta$-Modifikation bildet. Auch dürfte in Betracht zu ziehen sein, dass Phenyldisulfid sich sehr lebhaft mit Brom zu einer in Aether leicht löslichen Dibromverbindung $(C_6H_5)_2S_2Br_2$ vereinigt.[1])

Der Rest der gelben bei 38°/39° schmelzenden Reaktionsmasse wurde, da ich durch besondere Versuche festgestellt hatte, dass Tolan mit den Wasserdämpfen sehr leicht unverändert überdestilliert[2]), auf dem Wege der Destillation zu trennen versucht.

Die Substanz wurde zunächst in warmem Alkohol gelöst, mit Zinkstaub versetzt und längere Zeit unter häufigem Umschütteln gelinde erwärmt. Es befand sich nunmehr neben Tolan, welches, wie ein besonderer Versuch zeigte, selbst bei längerem Kochen in einer alkoholischen Lösung durch Zinkstaub vollkommen unverändert blieb, das in Alkohol lösliche Zinkphenylmercaptid in Lösung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.S \\ | \\ C_6H_5.S \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} C_6H_5 & S \\ & > Zn. \\ C_6H_5.S & \end{matrix}$$

Die Lösung wurde hierauf mit Wasser versetzt und das Tolan mit den Wasserdämpfen möglichst schnell abdestilliert. Zuerst ging Tolan über, im weiteren Verlaufe der Destillation auch etwas Thiophenol, was wohl darin seinen Grund hat, dass Zinkphenylmercaptid bei längerem Kochen mit Wasser unter Abspaltung von

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1867, 436.

[2]) Eine Eigenschaft des Tolan, die noch nicht bekannt sein dürfte. Auch beide Tolandibromide, sowie das Stilben lassen sich mit den Wasserdämpfen, allerdings weit weniger leicht, verflüchtigen. Dieses scheint gleichfalls noch unbekannt zu sein.

Mercaptan eine geringe Zersetzung erleidet; auch etwas Zinkstaub wurde bei der Destillation mit übergerissen. Sobald der grösste Teil des Tolan überdestilliert war, wurde ohne Zeitverlust das wenige mit übergegangene Thiophenol durch Zusatz von Ammoniak gelöst und unverzüglich vom Tolan abfiltriert. Das auf dem Filter befindliche Tolan wurde mit Ammoniak ausgewaschen und mit Aether übergossen, wobei das Tolan in Lösung ging, während das beim Destillieren mit übergerissene Zink auf dem Filter zurückblieb.

Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 60°,61° schmelzende, reine Tolankrystalle. Sie besassen alle Eigenschaften der Verbindung; z. B. gaben sie mit Brom in Aether sofort das kaum ätherlösliche zwischen 200°—205° schmelzende $\alpha$-Dibromid.

Analyse. 0,1301 gr. der lufttrockenen Substanz lieferten 0,449 gr Kohlensäure und 0,0675 gr. Wasser.

| Berechnet für C 14 H 10 | Gefunden |
|---|---|
| C 94,4 % | 94,2 % |
| H 5,6 % | 5,8 % |

Die Trennung des Tolan vom Phenyldisulfid war somit gelungen.

Das später noch überdestillierende Tolan war schon nicht mehr rein zu gewinnen, weil bereits ein Teil des mit übergegangenen Thiophenols sich zu Phenyldisulfid oxydiert hatte, und musste zur Reinigung desselben das Verfahren wiederholt werden. Es sei daher besonders darauf hingewiesen, dass genanntes Verfahren nur dann anwendbar ist, wenn dasselbe schnell genug vorgenommen wird, um eine Oxydation des Thiophenols zu Phenyldisulfid durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern. Eine Trennung des Tolan vom Phenyldisulfid durch direkte Destillation mit den Wasserdämpfen, welche

gleichfalls versucht wurde, empfiehlt sich nicht, weil neben dem Tolan auch immer etwas Disulfid mit übergeht.

Auch wurde eine Trennung auf folgende Weise versucht. Die klare, bei der Behandlung des Gemenges mit Zinkstaub sich ergebende Lösung des Mercaptides und des Tolans wurde mit alkoholischer Salzsäure versetzt, wodurch leicht Thiophenol freigemacht wurde. Der sauren Flüssigkeit wurde wässriges Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, wodurch nicht allein, was von vornherein angenommen werden musste, das wasserunlösliche Tolan, unter Bildung von löslichem Zinkoxydammoniak und löslichem Ammoniummercaptid ausfiel, sondern neben dem Tolan reichlich regeneriertes Zinkphenylmercaptid, woran eine Trennung der beiden Körper auf diesem Wege scheiterte. Aus einer Thiophenol haltigen alkoholischen Chlorzinklösung wird durch wässriges Ammoniak — wovon man sich leicht überzeugen kann — Zinkmercaptid gefällt; das Gleiche tritt ein, wenn man zu einer Zinkhydroxydlösung in Ammoniak das Thiophenol hinzufügt.

Nachdem sämtlich vorhandenes Tolan abdestilliert war, wurde das nun noch im Destillationsrückstande befindliche Zinkphenylmercaptid mit roher Salzsäure übersättigt, und das gebildete Thiophenol mit den Wasserdämpfen abdestilliert. Aus dem Thiophenol wurde dann durch Oxydation in bekannter Weise das Phenyldisulfid wiedergewonnen. Die aus Alkohol mehrmals umkrystallisierten, mit Tierkohle gereinigten Krystallnadeln schmolzen bei 59°/60 , und gaben mit conc. Schwefelsäure eine reine Violettfärbung.

Die dargelegten Versuche zeigen, dass bei der Einwirkung von α-Tolandibromid auf Natriumphenylmercaptid ein Thioaether nicht entsteht.

Ob etwa Tolan und Phenyldisulfid sich unter Umständen zu einer leicht wieder spaltbaren chemischen

Verbindung vereinigen, wie man gegenüber der Beobachtung, dass sich molekulare Mengen von Tolan und Phenyldisulfid genau so wie eine Legierung verhielten, fast anzunehmen geneigt sein möchte, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden. Im Übrigen verläuft der Prozess ganz analog dem mit Stilbendibromid (siehe II) angestellten Versuche, unter Bildung von Tolan und Phenyldisulfid, gemäss folgender Gleichung.

$$C_6H_5 . CBr = CBr. C_6H_5 + 2\ C_6H_5SNa =$$

$$C_6H_5\ C = C.\ C_6H_5 + \begin{matrix} C_6H_5 . S \\ | \\ C_6H_5 . S \end{matrix} + 2\,Na\,Br.$$

2. β-Tolandibromid und Natriumphenylmercaptid.

Etwa 1 gr β-Tolandibromid wurde mit der erforderlichen Menge des Mercaptides in absol. Alkohol etwa 12 Stunden auf 105°/110° im Kochsalzwasserbade unter Druck erhitzt, und als hiernach, wie eine Prüfung des Reaktionsproduktes ergab, noch nicht alles Bromid umgewandelt war, nochmals weitere 10 Stunden auf der gleichen Temperatur gehalten.

Das Wasserunlösliche des Reaktionsproduktes bestand jetzt lediglich aus dem bei 39°/40° schmelzenden Gemenge gleicher Moleküle Tolan und Phenyldisulfid, deren Trennung und Nachweis in der oben ausführlich beschriebenen Weise vorgenommen wurde.

Das in Wasser Lösliche war reines Bromnatrium.

Da ein Versuch zeigte, dass beide Bromide des Tolan mit den Wasserdämpfen unzersetzt überdestillieren, so würde bei unvollständiger Einwirkung der Substanzen auf einander auch die unverändert gebliebene β-Modifikation des Tolandibromids zugleich mit dem Tolan bei der Ausführung des oben beschriebenen Destillationsverfahrens in das Destillat mit übergehen. Es würde

dann, nach Entfernung des etwa mit übergegangenen Thiophenol, ein Gemenge von Tolan und β-Tolandibromid zu trennen sein, was, da beide Körper annähernd den gleichen Schmelzpunkt (etwa 60°) besitzen, durch fraktionierte Krystallisation wohl kaum zu erreichen sein dürfte. In der That führte der Versuch, ein solches Gemenge zu trennen, nicht zum Ziele; sämtliche Krystallfraktionen erwiesen sich stets als bromhaltig.

Es ist daher bei diesem Versuche Tolan nur dann rein zu gewinnen, wenn alles vorhandene β-Dibromid in Reaktion getreten ist. Die β-Modifikation ist für diesen Versuch weit weniger geeignet, wie die α-Modifikation, da im Gegensatz zu der in Aether leicht löslichen β-Modifikation, etwa unverändert gebliebene α-Modifikation, welche in Aether nahezu unlöslich ist, durch Ausäthern vom Tolan mit Leichtigkeit getrennt werden kann.

Im Übrigen ist also der mit der β-Modifikation angestellte Versuch ganz analog dem mit der α-Modifikation angestellten Versuche (siehe IV 1) verlaufen. Derselbe erfolgt demnach ebenfalls gemäss der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5 . CBr = CBr . C_6H_5 + 2\ C_6H_5\ SNa =$$

$$C_6H_5 . C - C . C_6H_5 + \begin{matrix} C_6H_5 . S \\ | \\ C_6H_5\ \ S \end{matrix} + 2\ NaBr.$$

Die Leichtigkeit, mit welcher das Natrium des Phenylmercaptides aus den beiden Tolandibromiden das Natrium des Sulfinates, wenigstens aus der β-Modifikation derselben, Tolan unter Bildung von Bromnatrium eliminiert, ist um so bemerkenswerter, als nach früheren Beobachtungen die beiden Tolanchloride beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam nur sehr langsam im Tolan verwandelt werden.

Natriumamalgam wirkte auch auf α-Tolandibromid, nach neueren von R. Otto angestellten Versuchen, innerhalb siedenden Benzols in keiner Weise ein, innerhalb siedenden Xylols wurden in 5 Stunden nur 0,4 gr Tolan aus 2 gr jener Verbindung durch das Amalgam freigemacht.

## Untersuchungen über die stereoïsomeren Dibromide des Tolan.

Im Anschluss an die oben beschriebenen Versuche konnte ich sodann noch weitere bisher nicht bekannte, Beziehungen über die Natur der beiden Modifikationen des Tolandibromids beobachten.

Es war beabsichtigt worden, ein kleineres Quantum $\beta$-Tolandibromid, welches aus einer aetherischen Tolanlösung durch Zusatz von Brom aus deren letzten Mutterlaugen gewonnen war, durch Umkrystallisieren aus Aether zu reinigen.

Nachdem die aetherische Lösung der $\beta$-Modifikation eine Zeit lang gestanden hatte, fiel plötzlich die in Aether nahezu unlösliche $\alpha$-Modifikation aus, während aus der Mutterlauge überhaupt keine $\beta$-Modifikation erhalten werden konnte.

Da der mir vorgelegene Körper einmal in Aether äusserst leicht löslich gewesen war, zum Andern durch die nach Carius vorgenommene Bestimmung des Bromgehaltes zweifellos als Tolandibromid identifiziert war, so vermutete ich, dass die ursprünglich in der aetherischen Lösung vorhanden gewesene, leicht lösliche $\beta$-Modifikation während des Stehens der Lösung sich ohne Weiteres in die schwer lösliche $\alpha$-Modifikation umgewandelt haben müsse.

Analyse. 0,1860 gr der erwähnten lufttrocknen Substanz hatten 0,2052 gr Bromsilber, entsprechend 0,0873 gr Brom ergeben.

| Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_2$ | Gefunden |
|---|---|
| Br. 47,3 % | 46,9 % |

Zunächst stellte ich die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Modifikationen zu den verschiedenen Lösungsmitteln fest, um alsdann Umwandlungsversuche der einen Modifikation in die andere aus den verschiedenen Lösungsmitteln vorzunehmen.

In Schwefelkohlenstoff erwies sich die β-Modifikation ebenso leicht löslich wie in Aether; während jedoch die α-Modifikation in Aether nahezu ungelöst blieb, war dieselbe in Schwefelkohlenstoff in weit höherem Masse löslich, weshalb es sich auch zur Darstellung der β-Modifikation aus Tolan zur Erzielung einer besseren Ausbeute empfiehlt, statt in Aether in Schwefelkohlenstofflösungen zu arbeiten. In Chloroform löste sich die α-Modifikation leicht, die β-Modifikation noch bedeutend leichter.

In kaltem Benzol war die α-Modifikation nur äusserst schwer, noch schwerer selbst als in Aether, in welchem die β-Modifikation sich leicht löst, löslich, während durch heissen Benzol beide Modifikationen sehr leicht gelöst wurden.

In kaltem Eisessig erwiesen sich beide Modifikationen als nahezu unlöslich, während heisser Eisessig beide leicht in Lösung brachte, wobei die β-Modifikation ohne Weiteres in die hoch schmelzende α-Modifikation überging. Letztere wurde beim Erkalten der Lösung in Form von grossen, glasigen, wasserhellen Krystallen vom Schmp. 206°/207° ausgeschieden.

Weiter fand ich, was gleichfalls noch unbekannt sein dürfte, dass die α-Modifikation in schönen, schneeweissen Blättchen vom Schmp. 205°/206° sublimiert, ohne sich zu zersetzen. Der Beginn der Sublimation war bei etwa 125°—130° wahrzunehmen, bei einer Temperatur von 175° war etwa die Hälfte der Substanz

sublimiert, bei etwa 190° der grösste Teil derselben. Der Beginn der Sublimation der α-Modifikation liegt demnach weit unter dem Schmelzpunkt dieses Körpers. Es sei noch erwähnt, dass beim Erreichen einer Temperatur von 140°/145° beginnende Rosafärbung der Substanz zu beobachten war, welche bei weiterem Steigen der Temperatur noch intensiver wurde.

Bei der β-Modifikation trat ebenfalls eine Sublimation ein. Dieselbe begann bei etwa 150°, und bestand das Produkt derselben an den wärmeren Teilen des Gefässes aus gelben Tropfen, welche beim Erkalten wieder krystallinisch wurden, bei 110°—178°, bezw. 110°—160° alsdann schmolzen, und sich als ein Gemisch beider Modifikationen erwiesen, während an den kühleren Teilen des Gefässes reine bei 205° schmelzende α-Modifikation aus der Sublimation resultierte.

Sogar schon auf dem Wasserbade fand, wie ich beobachten konnte, eine Sublimation von β-Modifikation in die α-Modifikation, wenn auch nur ganz allmählich, statt. Der Schmelzpunkt von auf solche Weise gewonnener α-Modifikation lag bei 205°/206°. Ferner wurde etwas β-Modifikation in Aether gelöst, durch die Luftpumpe der Aether verflüchtet und der Rückstand von Neuem mit Aether aufgenommen. Am Boden der Flüssigkeit schied sich jetzt zwischen 203° — 205° schmelzende α-Modifikation ab, während aus der Mutterlauge unverändert gebliebenes β-Dibromid vom Schmelzpunkte 64°/65° resultierte. Bei Wiederholung der Operation wurde immer wieder neue α-Modifikation aus der ursprünglich vorhandenen β-Form gebildet.

Auch in anderen Lösungsmitteln wurde der Versuch vorgenommen, wobei gleichfalls eine Umwandlung der β- in die α-Modifikation beobachtet werden konnte. Die Neigung aus der β-Form die α-Modifikation zu bilden, war jedoch bei den verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden; dieselbe scheint von der leichteren

oder schwererern Löslichkeit der α-Modifikation in dem betreffenden Lösungsmittel wesentlich abhängig zu sein. So waren in Benzol, in welchem ja die α-Modifikation am schwersten löslich ist, die Bedingungen zur genannten Umwandlung noch günstiger als wie in Aether, während Schwefelkohlenstoff und Chloroformlösungen sich einer Solchen weit weniger günstig erwiesen Aus diesem Grunde erscheint es auch sehr erklärlich, dass zur Darstellung von β-Tolandibromid ein Operieren in Schwefelkohlenstoff erheblich bessere Ausbeuten liefert, als wie in Aether, weil im letzteren Falle die Neigung zur Rückbildung von β-Modifikation in α-Modifikation eine viel grössere ist.

Beim Einkochen alkoholischer Lösungen der β-Modifikation beobachtete ich dieselbe Erscheinung, wenn auch in geringerem Grade.

Bei länger anhaltendem Erhitzen der β-Modifikation mit Alkohol auf 105°—110° unter Druck wird ein grösserer Teil derselben in die α-Form umgewandelt

0,1 gr β-Tolandibromid vom Schmelzpunkt 68° wurde mit 5 cbm Alkohol im geschlossenen Glasrohre etwa 11 Stunden im Salzwasserbade auf 105°/110° erhitzt. Nach dem Erkalten befanden sich auf dem Grunde der Flüssigkeit grosse bei 209°/210° schmelzende Krystalle (etwa 0,05 gr); die Flüssigkeit selbst enthielt nur unverändert gebliebene β-Modifikation in Lösung. Es war somit die Hälfte der angewandten β-Form in die α-Modifikation übergeführt worden.

Höchst interessant ist auch der Einfluss, welchen die Einwirkung des direkten Sonnenlichtes, sowohl auf die Bildung dieser Verbindungen an sich, als auch auf die Umwandlung der einen Modifikation in die andere stereoïsomere, zweifellos auszuüben im Stande ist. Bei allen gemachten Versuchen wurde durch direkte Sonnenbelichtung der Lösungen genannte Umwandlung ganz wesentlich begünstigt.

Den Beweis, dass bereits auf die Bildung der Tolandibromide Sonnenlicht von hervorragendem Einfluss sein kann, lieferte der folgende Versuch.

0,5 gr Tolan wurden in viel Schwefelkohlenstoff gelöst, und sodann ganz allmählich 2 Moleküle Brom (= 0,45 gr) enthaltende Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt.

Im gut verkorkten Glase erfolgte ein Verschwinden der Rotfärbung bis etwa zum Verbrauche der Hälfte der Bromlösung, also etwa eines Moleküls Brom, dann jedoch trat in der Entfärbung der Lösung ein Stillstand ein. Hierauf wurde die andere Hälfte der Bromlösung hinzugegeben, und durch Schütteln und zeitweiliges gelindes Erwärmen versucht, die Rötung wieder verschwinden zu machen, jedoch ohne Erfolg. Noch am folgenden Tage war die Lösung tiefrot. Nunmehr wurde die stets gut verkorkt gehaltene Lösung dem grellen Sonnenlicht ausgesetzt. Schon nach ganz kurzer Zeit (wenigen Minuten) war ein vollständiges Verschwinden der Rötung eingetreten. Der Schwefelkohlenstoff wurde im Dunkeln verflüchtigt; der Verdunstungsrückstand sodann mit absol. Alkohol aufgenommen und der fraktionierten Krystallisation unterworfen lieferte folgende Krystallfraktionen:

I. Unlösliches: glasglänzende ziemlich dicke Krystallblättchen von wasserheller bis gelber Färbung. Schmp. 206°/207°.

II. Unlösliches; glasige, noch dickere wasserhelle bis hellbraune tafelförmige Krystalle. Schmp. 207°/209°.

III. aus der Lösung: feine schneeweisse kurze Nadeln. Schmp. 207°/210°,

IV. desgl.: feine schneeweisse kurze Nadeln, sowie feine glänzende Blättchen. Schmp. 208°/209°.

V. desgl.: feine spröde gelbliche Nadeln vom Schmp. 66°/67°.

VI. desgl.: feine spröde gelbliche, sowie wasserhelle Nadeln vom Schmp. 66°/68°.

VII. desgl.: feine weisse Nadeln vom Schmp. 65°/67°.

VIII. desgl.: wasserhelle, farblose und gelbliche spröde lange Nadeln vom Schmp. 65°/66°.

Die Fraktionen I bis IV erwiesen sich als reines α-Tolandibromid, V bis VIII als reines β-Tolandibromid; unverändert gebliebenes Tolan war nicht vorhanden. Neben hoch schmelzender α-Modifikation war ein nicht unbeträchtlicher Teil der niedrig schmelzenden β-Modifikation bei der Reaktion entstanden[1]).

Es zeigte sich auch im weiteren Verlaufe der Untersuchungen, dass durch den Einfluss des direkten Sonnenlichtes nicht nur die β-Modifikation in Lösungen eine teilweise Umwandlung in die α-Modifikation erfährt, sondern dass ebenso auch eine Umwandlung der

---

[1]) Die Bromierung des Tolan lässt sich übrigens, wie ich durch Versuche feststellte, auch ganz gut unter Ausschluss jeden Lösungsmittels einfach in der Weise vornehmen, dass man entweder überschüssiges Brom in das durch Erwärmen flüssig gemachte Tolan hineintropfen lässt, oder dass man das überschüssige Brom über das fein zerriebene Tolan giesst und mit demselben innig mengt, wobei eine lebhafte Reaktion, unter starker Wärmeentwicklung, stattfindet. Im ersten Falle entstand neben überwiegendem α-Dibromid auch ein Teil der β-Modifikation, während in letzterem Falle nahezu ausschliesslich α-Modifikation erhalten wurde.

Es empfiehlt sich zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen von Tolan, sowie sonstiger Verunreinigungen, das erhaltene Rohprodukt mit siedendem Eisessig zu lösen; man erhält hierdurch ausschliesslich das beim Erkalten des Eisessigs sich ausscheidende schwerlösliche α-Dibromid bereits nach einmaliger Behandlung in schönen, glasigen tadellos reinen Krystallen.

Die Behandlung mit *siedendem Eisessig* erscheint angesichts der Unmöglichkeit, Tolan neben der β-Modifikation nachzuweisen und durch fraktionierte Krystallisation zu trennen, (siehe Seite 40), zum *Nachweis und zur Isolierung genannter Körper* aus ihren Gemengen sehr geeignet, wobei die ursprünglich vorliegende, leicht lösliche β-Modifikation allerdings immer nur als die schwer lösliche α-Form gewonnen werden kann.

α-Modifikation in die β-Modifikation, wenn auch nicht mit derselben Leichtigkeit stattfindet.

Etwa 1 gr α-Tolandibromid wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst längere Zeit dem grellen Sonnenlichte ausgesetzt.

Nachdem hierauf der Schwefelkohlenstoff zum Verdunsten gebracht war, unter Abschluss des Sonnenlichtes, war ein Teil der ursprünglich vorhanden gewesenen Substanz in die β-Modifikation verwandelt worden.

Die Umkrystallisation aus Alkohol ergab folgende Fraktionen.

I. grosse weisse bei 210°/211° schmelzende, in Aether nahezu unlösliche Krystalle.

II. desgleichen vom Schmp. 208°/210°.

III. lange spröde gelbe Nadeln vom Schmp. 64°/65°.

IV. desgleichen vom Schmp. 67°/68°.

Selbst aus alkoholischen Lösungen habe ich Umwandlungen von α-Modifikation in die β-Form unter dem Einflusse des Sonnenlichtes beobachtet; dieselbe findet jedoch in weit geringerem Maasse statt, wie in Lösungen aus Schwefelkohlenstoff.

In der Absicht eine Umwandlung von α-Modifikation in die β-Modifikation nach der bisher vorgeschlagenen Methode vorzunehmen[1]), wurden dreimal je 2 gr reines α-Tolandibromid vom Schmp. 209°/210° mit 15, bezw. 10, bezw. 5 cbcm, desgleichen 1 gr mit 5 cbcm Wasser bis auf 170° — 180° unter Druck in Glasröhren erhitzt. Trotz einwandfreien Einschmelzens erfolgte meist schon nach kurzem Stehen der Temperatur auf 170°/180° — nur einmal hielt sich das Rohr

[1]) Bei mehrstündigem Erhitzen der einen Modifikation mit Wasser auf 170°/180° soll stets eine bedeutende Menge der anderen Modifikation gebildet werden, während beide Bromide anhaltend mit Wasser auf 200° erhitzt, in Tolan, Benzil und Bromwasserstoffsäure zerfallen.

cf. Beilstein 2. pag. 198.

etwa eine Stunde — stets ein Zerspringen der Röhren unter heftiger Detonation, woraus auf eine teilweise Umsetzung der α- in die β-Modifikation in diesem Momente vielleicht zu schliessen wäre. Aus den Bruchstücken eines Rohres wurde in der That etwas β-Modifikation vom Schmp. 63° — 70° noch gewonnen.

Die Methode dürfte nach meinen Erfahrungen überhaupt nur beim Gebrauch eiserner Autoklaven anwendbar sein.

Eine weit bessere und höchst einfache **neue Methode zur Darstellung des β-Tolandibromids aus der α-Modifikation** ist mir nun gelungen ausfindig zu machen.

1 gr α-Tolandibromid vom Schmp. 210° wurde in ein langes mit kurzem Steigerohr versehenes Reagensrohr gegeben — das Steigerohr wurde angewendet, um Verluste durch Sublimation zu vermeiden — und sodann vorsichtig über der Bunsenflamme zum Schmelzen gebracht, unter stetem Schwenken des Rohres, um ein zu starkes Bräunen der Substanz zu verhindern. Nachdem sich die ganze Substanz einige Minuten im flüssigen Zustande befunden hatte, wurde dieselbe nach vollständigem Erstarren mit heissem Alkohol, und der Rückstand nochmals mit Aether, ausgelaugt.

Es zeigte sich, dass durch diese Operation ein bedeutender Teil der angewendeten α-Modifikation in die β-Form übergeführt worden war; die Auskrystallisation der Lösungen wurde im Dunkeln vorgenommen. Die alkoholische Lösung lieferte — je nach der Dauer des Erhitzens der angewandten Substanz — lange farblose bis hellgelbe Nadeln vom Schmp. 69°/70°. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten gleichfalls reine β-Tolandibromidkrystalle aus, doch trat in derselben leicht eine teilweise Rückbildung zu α-Modifikation wieder ein.

Ich nahm bei weiteren Versuchen, da ich fand,

dass auch in kaltem absol. Alkohol die β-Modifikation ziemlich leicht löslich ist, statt des heissen Alkohols kalten absol. Alkohol, und zwar etwa das vierfache Volumen der angewendeten Substanz; ich erhielt so weit schönere und grössere Krystalle. Es waren bis 3, $^{1}$ cm lange, $1^{1}/_{2}$ m/m breite, wasserhelle farblose bis hellgelbe, bei 68° — 69° schmelzende Krystallnadeln.

Nach nochmaligem Wiederholen des Verfahrens gelingt es so, die α-Modifikation nahezu vollständig in die β-Form überzuführen.

Der Schmelzpunkt meiner reinen Substanz, welcher bei 68°/69° lag, stimmte mit dem Schmelzpunkte des von Robert Otto auf dem gewöhnlichen Wege aus Schwefelkohlenstoff gewonnenen, bei 68° schmelzenden Körpers, der durch die Analyse als reines Tolandibromid identifiziert wurde, überein.

Den Schmelzpunkt der β-Modifikation des Tolandibromids fanden wir demnach bei den beiden verschiedenen Darstellungsweisen übereinstimmend um einige Grade höher liegend, als wie derselbe bisher angegeben ist (68° bezw. 68°/69°) und 67°/68° gegen 64°.

Um den Einfluss zu beobachten, welchen Erhitzen von längerer oder kürzerer Dauer, ferner die Steigerung der Reaktionstemperatur noch über den Schmelzpunkt des α-Dibromids hinaus, auf die Ausbeute auszuüben im Stande sei, wurden sodann noch mehrere grössere Versuche ausgeführt.

Es wurden diese Operationen stets in tarierten Gefässen vorgenommen, und war in allen Fällen nach Beendigung derselben ein Gewichtverlust nicht festzustellen, woraus hervorgeht, dass die Umsetzung sich ohne nennenswerte Bildung von Zersetzungsprodukten glatt vollzieht.

Die aus den nachstehenden Versuchen gewonnene β-Modifikation wurde nochmals in kaltem Alkohol zusammengelöst, mit etwas Thierkohle unter gelindem Erwärmen

## Zusammenstellung von fünf ausgeführten Versuchen.

| | angewandtes $\alpha$-Tolandibromid. | Zeitdauer des Erhitzens. | Höhe der Temperatur. | Erstarrungspkt. der Schmelze. | Farbe der Schmelze. | Ausbeute an $\beta$-Modifikation. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 2,0 gr. | einig. Minuten | Schmp. (210°) | 145° | hellgelb | 40,00% |
| II. | 4,0 „ | 1 Stunde | 210° (bis 220°) | 145°/140° | gelb | 57,50 „ |
| III. | 4,0 „ | 1 Stunde | 250° (bis 275°) | 145°/140° | braun | 55,75 „ |
| IV. | 15,0 „ | $3^1/_2$ Stunden | 210° | ca. 155° | dunkelgelb | 53,33 „ |
| V. | 10,5 „ | $3^1/_2$ Stunden | 210° | 155° | dunkelgelb | 50,33 „ |

gereinigt, das Filter mit Essigäther, welcher wie sich herausstellte das β Tolandibromid gleichfalls recht gut löst, ausgewaschen, und das Filtrat in einer grossen flachen Glasschale zur Krystallisation ins Dunkle hingestellt.

Es wurde dann nach allmählichem Verdunsten der Flüssigkeit die β-Modifikation in schönen grossen wasserhellen Krystallnadeln erhalten; der Schmelzpunkt derselben lag bei 67°/68°.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass bei einem einmaligen längeren oder kürzeren Erhitzen von α-Tolandibromid über seinen Schmelzpunkt bereits 40—53% der angewendeten Gewichtsmenge ohne weiteres in die β-Modifikation übergeführt werden. Ein wesentliches Steigern der Reaktionstemperatur über den Schmelzpunkt der α-Modifikation (120°) erscheint nicht ratsam, da die alsdann gewonnenen Krystalle der β-Modifikation erheblich dunkler ausfallen, die etwa zu erzielende geringfügige Mehrausbeute hingegen zu jenem Nachteile in keinem Verhältnisse steht.

Nach denselben Versuchen zu urteilen, erscheint es zwar nicht möglich, gleich mit einem Male die ganze angewandte Substanz in die β-Form umzuwandeln, was darin jedenfalls seinen Grund finden dürfte, dass von der bereits verwandelten Substanz gleich wieder ein Teil Rückbildung in die α-Modifikation erfährt, dass es jedoch bei mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens ohne Mühe zweifellos gelingt, allmählich nahezu die ganze angewendete, hoch schmelzende, α-, in die niedrig schmelzende, leicht lösliche, β-Form umzuwandeln.

Da die β-Modifikation, wie sich gezeigt hat, bei einer niedrigeren Temperatur in Reaktion treten kann, in Fällen, wo mit α-Modifikation bei mässiger Temperatur überhaupt keine Einwirkung, bei höherer Temperatur hingegen eine Zersetzung der Substanzen eintritt,

so dürfte mein Verfahren, auf so einfache Weise reines β-Tolandibromid aus der verhältnismässig unschwer zu beschaffenden α-Modifikation in beliebigen Mengen glatt und schnell darzustellen, ein mehr wie theoretisches Interesse für sich in Anspruch nehmen.

## Schluss.

Hatten die früheren Versuche Robert Otto's und seiner Schüler gezeigt, dass die Dihalogenadditionsprodukte aller Alkylene, welche mehr wie drei Atome Kohlenstoff in ihren Molekülen enthalten, durch Natriummercaptide nicht mehr in die entsprechenden Dithioäther übergeführt werden, und dass bei Einwirkung sulfinsaurer Salze auf solche Alkylene auch keine irgendwie nennenswerte Mengen von Sulfonen mehr entstehen, so war das Verhalten der genannten der aromatischen Reihe angehörenden Dihalogenadditionsprodukte nach den vorliegenden Versuchen ein durchweg analoges zu nennen.

I. Weder $\alpha$-Stilbendibromid, noch die entsprechenden Tolanverbindungen werden durch benzolsulfinsaures Natrium in Sulfone verwandelt, vielmehr wird unter Bildung von Phenyldisulfoxyd und Bromnatrium, Stilben bezw. Tolan abgespalten, wobei die Bildung von Stilben noch deshalb ein ganz besonderes Interesse in Anspruch nimmt, weil sie den ersten Nachweis dafür lieferte, dass unter Umständen sulfinsaures Natrium wie freies Natrium, ja sogar noch weit energischer als dieses einwirken kann.

II. Das $\alpha$-Tolandibromid tritt mit dem Sulfinat erst weit oberhalb der Temperatur in ausgiebige Reaktion, bei welcher es schon durch Wasser Zersetzung zu Tolan und Benzil erleidet.

III. Natriumphenylmercaptid verwandelt α-Stilbendibromid, wie auch die entsprechenden Tolanverbindungen keineswegs in Thioaether, sondern unter Bildung von Phenyldisulfid und Bromnatrium in Stilben bezw. Tolan, wobei das entstandene Gemenge von Phenyldisulfid und Tolan ganz den Charakter einer molekularen Legierung annimmt. Das Natrium im Mercaptide wirkt demnach ebenso, wie auf die analoge Methylverbindung, das Pseudobutylendibromid, alkylenbildend, obwohl es in freiem Zustande auf das aromatische Dibromid selbst in siedendem Xylol nur äusserst langsam, auf das andere hingegen, selbst in Form von Natriumamalgam, überhaupt nicht einwirkt.

Die im weiteren Anschluss an diese Versuche ausgeführten Untersuchungen über die Natur der stereoïsomeren Dibromide des Tolan ergaben folgendes:

IV. Durch den Einfluss von Wärme, sowie auch in hervorragender Weise durch die chemische Energie des Sonnenlichtes, wird in Lösungen allmählich die eine Modifikation des Tolandibromides teilweise in die andere Modifikation umgewandelt, wobei jedoch die Neigung aus der β-Form die α- (mithin die stabilere) Form zu bilden, bei weitem überwiegt

V. Durch Erhitzen der α-Modifikation des Tolandibromides unter ihren Schmelzpunkt tritt Sublimation derselben ein; durch längeres Erhitzen der β-Modifikation über den Schmelzpunkt derselben erleidet ein Teil Sublimation, welcher bei weiterem Erhitzen gleichfalls Sublimation in die α-Form erfährt.

VI. Durch blosses Erhitzen der α-Modifikation des Tolandibromides über ihren Schmelzpunkt wird der grössere Teil derselben ohne Weiteres in die β-Form umgewandelt. (Neue Darstellungsmethode der Letzteren).

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für synthetische Chemie der Herzoglichen Technischen Hochschule Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geh. Hofrat und Geh Medizinalrat Professor Dr. Robert Otto ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet meinen hochverehrten Lehrern Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Otto, Herrn Professor Dr. H. Bekurts und Herrn Professor Dr. J. Troeger, für die mir bei meinen Versuchen in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.